

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-315442

(43)Date of publication of application : 20.12.1989

(51)Int.Cl.

C08L 23/00  
// (C08L 23/00  
C08L 53:02  
C08L101:00 )

(21)Application number : 63-146380

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 14.06.1988

(72)Inventor : YAMAMOTO KOUICHI  
WATANABE KAZUYUKI

## (54) RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin composition composed of an olefin-vinyl alcohol copolymer, a specific modified block copolymer and other thermoplastic resin, having high interlaminar strength in multilayer molding material and giving a beautiful molded article having high compatibility.

CONSTITUTION: The objective composition is composed of (A) an olefin-vinyl alcohol copolymer resin (preferably saponified ethylene-vinyl acetate copolymer), (B) a modified block copolymer (e.g., styrene-ethylene-butylene block copolymer modified with acrylic acid, etc.) containing 0.01-20 pts.wt. of an unsaturated carboxylic acid or its acid anhydride based on 100 pts.wt. of a block copolymer produced by hydrogenating a polymer composed of an aromatic vinyl compound block and a conjugated diene copolymer block and (C) a thermoplastic resin other than the components A and B.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-315442

⑮ Int. Cl.  
C 08 L 23/00  
//C 08 L 23/00  
53:02  
101:00

識別記号 庁内整理番号  
LDM 7107-4 J

⑬ 公開 平成1年(1989)12月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-146380

⑰ 出 願 昭63(1988)6月14日

⑱ 発 明 者 山 本 晃 市 大分県大分市字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内  
⑲ 発 明 者 渡 辺 和 幸 大分県大分市字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内  
⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号  
㉑ 代 理 人 弁理士 寺 田 賢

明 細 書

1. 発明の名称

樹 脂 組 成 物

2. 特許請求の範囲

1. (A) オレフィン・ビニルアルコール共重合体樹脂、  
(B) ビニル芳香族化合物重合体ブロックAと共役ジエン重合体ブロックBとからなる重合体を水素添加したブロック共重合体 100重量部に対し不飽和カルボン酸もしくはその酸無水物を0.01~20重量部含有する変性ブロック共重合体、及び  
(C) (A) 成分及び(B) 成分以外の熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(1) 産業上の利用分野

本発明は、オレフィン・ビニルアルコール共重合体樹脂(以下EVOHと略す)と他の熱可塑性樹脂との相溶性が著しく改良された樹脂組成物に

関する。

(2) 従来の技術

近年バリアー容器としてポリオレフィンとEVOH系の多層容器が開発されている。この多層容器は例えばおのおの押出機よりポリオレフィン及びEVOH及びこれらの接着樹脂を押出し湯状に合流させる(フィードブロック方式)ことにより多層積層し原反シートを得て、次いでこれを任意の形状に真空成形、圧空成形法により容器とする。しかし、この際約40%ものスクラップが発生する。この発生したスクラップを有効に利用すべく前述の多層積層体においてスクラップの層を使用する場合がある。

このようなスクラップ即ちポリオレフィンとEVOHのブレンド組成物は一般に相溶性が悪く、押出成形により、フィルム、シート、ボトル、チューブなどを成形すると、不均一な相分離異物を生じ易く、長時間の運転により、この異物が増加し、外観を著しく損ねることがあった。

このような問題点を改良する方法としては

スクラップの回収利用では無いが非晶性PPとEVOHにアイオノマーを加え均一に混合しガスバリアー性を高める方法(特開昭50-85544)や低密度ポリエチレンとEVOH及びアイオノマー及びポリアミドからなるカルボニル基含有熱可塑性重合体のブレンド(特公昭51-41857)、ポリオレフィンとEVOHに主鎖又は側鎖にカルボニル基を有する熱可塑性重合体をブレンドし層状分布構造物を得る方法(特公昭51-30104)やスクラップを利用してポリオレフィンとEVOHに対して0.00001~10phrのエチレンジアミン四酢酸及びハイドロタルサイト及び炭素数8~22の脂肪族金属塩を配合する方法(特開昭60-199040、特開昭60-23845、特開昭62-15243、特開昭62-15248等)やポリプロピレンとEVOHに脂肪酸金属塩及びアルカリ土類金属化合物を加える方法(特開昭62-68748)等が知られていた。

しかしこれらの方法はいずれも未だ不十分で外観不良や押出成形に際して長時間運転できないなどの問題があった。

本発明にいう熱可塑性樹脂の1例としては高密度、中密度、低密度ポリエチレン、アイオノマー、ポリプロピレンホモポリマー、エチレン・プロピレンブロック又はランダム共重合体、エチレンと炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィン共重合体等をいう。

エチレンと炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィン共重合体としては例えばエチレン・ブテン-1共重合体、エチレン・4メチルペンテン-1共重合体、エチレン・ヘキセン-1共重合体及びエチレン・プロピレングムなどをブレンドした変性ポリプロピレン、変性ポリブテン-1、変性ポリ-4メチルペンテンあるいは上述のポリオレフィン系ポリマーに不飽和カルボン酸又はその無水物を有機過酸化物のもとにグラフトあるいは他のモノマー(例えばメチルメタクリレート、エチルアクリレート等)とともに共重合したものなどを含んでいる。又、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等をもいう。これらのうち、ポリプロピレン系や高、中密度ポリエチレンはオレフィン・ビニル

### (3) 発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、上記のようなEVOHと他の熱可塑性樹脂との相溶性不良を解消し、外観のきれいな成形物を得るために有効な樹脂組成物を提供することにある。

### (4) 課題を解決するための手段

本発明者らは、このような相溶性不良を解消し、外観のきれいな成形物を得る方法を種々検討した結果、熱可塑性樹脂及びオレフィン・ビニルアルコール共重合体に、ビニル芳香族化合物重合体ブロックAと共役ジエン重合体ブロックBとからなる共重合体を水素添加したブロック共重合体100重量部に対し不飽和カルボン酸もしくはその酸無水物を0.01~20重量部含有する変性ブロック共重合体を適量含有させることにより熱可塑性樹脂とオレフィン・ビニルアルコール共重合体の相溶性が顕著に改良され、外観が美しく、成形性が良く、かつ物性に優れ、溶融押出成形時スクリーやダイスに対して焼けコゲや目ヤニ等の発生を有効に抑制することができることを見出した。

アルコール共重合体との相溶性が特に劣り、本発明の効果が顕著である。

一方、本発明でいうオレフィン・ビニルアルコール共重合体とはエチレンと酢酸ビニルの共重合体のけん化物、プロピレン・酢酸ビニル共重合体のけん化物等をいい、とりわけ重合が容易なことからエチレン・酢酸ビニル共重合体けん化物(EVOH)が好ましい。

EVOHとしてはエチレン含有量15~60モル%、酢酸ビニル成分のけん化度90モル%以上の組成を有するものが用いられ、エチレン含有量が15モル%未満では溶融成形性が低下し60モル%を越えるときはガスバリアー性が低下し、又酢酸ビニル成分のけん化度が90%未満の場合もガスバリアー性が低下する。好ましくはエチレン含有量25~50モル%、けん化度96%以上のEVOHが良い。尚、エチレンと酢酸ビニル(又はそれをけん化したビニルアルコール)以外に、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸などの不飽和酸或いはそのアルキルエステル、プロピレン、ブテン、

$\alpha$ -デセン、 $\alpha$ -オクタデセンなどの $\alpha$ -オレフィン…等をモノマーとして少量含んでいても差支えない。

また、ビニル芳香族化合物重合体ブロックAと共役ジエン重合体Bとからなる重合体を水素添加したブロック共重合体 100重量部に対し不飽和カルボン酸もしくはその酸無水物を0.01~20重量部含有する変性ブロック共重合体とは、スチレン-ブタジエンブロックコポリマー(SBS)やスチレンイソブレンブロックコポリマー(SIS)等のポリスチレン系熱可塑性エラストマーの分子内二重結合を水素添加することによって熱安定性、耐候性を改良したスチレン-エチレン-ブチレンブロック共重合体(以下SEBSと略す)を不飽和カルボン酸もしくはこれら酸の無水物で濃度0.01~20重量%の変性を行った共重合体をいう。

SEBSの製造方法については公知である。例えば特公昭42-8704号、特公昭43-8838号、特公昭45-20504号、特公昭48-3555号等の各明細書に記載されている。代表的な方法としては特公昭

40-23798号明細書に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラ-型触媒を用い不活性溶媒中でブロック重合させて得ることができる。これらの水素添加処理は例えば特公昭42-8704号、特公昭48-8838号、特公昭48-20814号等の各明細書、米国特許明細書再発行27145等に記載されている方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加される。この水素添加では、重合体ブロック中のオレフィン型二重結合の少なくとも50%、好ましくは80%以上が水素添加され、重合体ブロックA-(B-A)<sub>n</sub>中のAの芳香性不飽和結合の25%以下が水素添加される。

SEBSを変性するのに用いる不飽和カルボン酸及びその無水物としては、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ハイミック酸又はそれらの無水物等があげられる。中でもアクリル酸又は無水マレイン酸が望ましい。またSEBSへの不飽和カルボン酸及びその無水物のグラフト反応としては特開昭61-78518号、特開昭57-205440号、特開昭55-13719号、特開昭

55-13720号等に記載された方法を用いることができる。

本発明を構成する(A)(B)及び(C)各成分の量は特に制限が無く、目的に応じ任意に選択できる。但し、実用的見地から熱可塑性樹脂(C)とオレフィン-ビニルアルコール共重合体樹脂(A)の組成比としてはどちらか一方の樹脂の量が多い組成が力学的物性あるいはガスバリアー性など特徴ある物性が発揮される点で望ましい。熱可塑性樹脂が多い組成としては熱可塑性樹脂(C):オレフィン-ビニルアルコール共重合体(A)の重量比として80:20~99.9:0.1とりわけ90:10~99.7:0.3の範囲のものが望ましい。一方、オレフィン-ビニルアルコール共重合体の多い組成としては熱可塑性樹脂(C):オレフィン-ビニルアルコール共重合体(A)の重量比として5:95~30:70の範囲のものが本発明の効果の点で望ましい。また、相溶性を改良する(B)成分の添加量は組成物の力学的物性、透明性、ガスバリアー性などの諸物性を損わない範囲で調整されるが、

多くの場合、その量は熱可塑性樹脂(C)とオレフィン-ビニルアルコール共重合体(A)の重量の和(A+C)100重量部に対して1~30重量部、とりわけ2~20重量部の範囲で用いられる。2重量部以下では相溶性改良の効果がなく30重量部を超えると相溶性以外の諸物性が損われ、好ましくない場合が多い。

本発明の組成物を得るためのブレンド方法は特に制限なく3者をドライブレンドする方法、(A)又は(C)成分の全部あるいは一部にあらかじめ(B)成分を配合しておく方法が目的に応じて任意に選ばれる。一般的には前述のように(A)成分又は(C)成分に配合しておく方法に加えて、3者をドライブレンドする方法あるいは(A)成分へ配合する方法を組合わせることによりとりわけ顕著に相溶性効果を得ることができる。

本発明の組成物に対してはポリオレフィン類に慣用の他の添加剤を配合することができる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤として2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2,6-

ジ・t・ブチル・p・クレゾール、4,4'-チオビス-(6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン・ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、オクタデシル3-(3',5'-ジ・t-ブチル-1'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス-(6-t-ブチルフェノール)、紫外線吸収剤としてエチル・2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、可塑剤としてフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル、帯電防止剤としてペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化オレイン酸、ポリエチレンオキシド、カーボワックス、滑剤としてエチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等、着色剤としてカーボンブラック、フクロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、酸化チタン、ベンガラ等、充填剤としてグラスファイバー、

は1.8vol%であった。

#### (実施例1)

昭和電工製ポリプロピレン シェウアロマー<sup>®</sup> SA510(MFR 0.5g/10m) 98重量部、日本合成化学製EVOHソアノール<sup>®</sup> DT 5重量部、前記の無水マレイン酸変性SEBS 2重量部をドライブレンドした後直径40φ、L/D=28、圧縮比3のフルフライト型スクリュウを有する押出機に仕込み、幅250mmのTダイスを使用しシート成形を実施した。成形温度は押出機を170~230℃、ダイスを230℃とし厚さが300μのシートを引取機にて巻き取り、6時間の連続運転を実施した。得られたシートは均一かつ良好な相溶性を示し相溶不良の相分離異物は見られなかった。

#### (比較例1)

実施例1において無水マレイン酸変性SEBSを混合せずに樹脂の配合比をポリプロピレン95重量部、EVOH 5重量部とした以外は実施例1と同様にしてポリプロピレンとEVOHの混合物

アスベスト、マイカ、バラストナイト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム等である。また、他の多くの高分子化合物も本発明の作用効果が阻害されない程度にブレンドすることもできる。

本発明の組成物を得るための各成分の配合手段としては、リボンブレンダー、高速ミキサー、コニーダー、ペレタイザー、ミキシングロール、押出機、インテンシブミキサーなどが例示される。

#### (6) 実施例

##### (変性ブロック共重合体の調製)

クレイトン<sup>®</sup> G1852(シェル化学株式会社製SEBS)100重量部、無水マレイン酸3重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)ヘキサン 0.1重量部をドライブレンドし直径40mm、L/D=82のベント式単軸押出機に供給し、押出量10kg/hr、押出機設定温度180~230℃にて熔融グラフト反応を行った。得られたペレットをアセトン連流下で洗浄し、未反応の無水マレイン酸を抽出した。無水マレイン酸のグラフト量

の成膜を実施した。運転直後より実施例1では見られない不均一な相分離異物が多数観察されるとともにダイスリップ部に熔融樹脂が付着、滞積し、時間経過とともに茶かっ色に変色した。また、得られたシートの外観はきわめて不良であった。

#### (実施例2~9)

実施例1に示したポリプロピレン、EVOH、無水マレイン酸変性SEBSを第1表に示す割合でドライブレンドした後、実施例1と同様にして押出成形を実施した。成形中のダイスリップへの樹脂の付着状況及び得られたシートの膜面状態の評価を第1表に含わせて示した。

シートの膜面状態の評価は次の基準により判定した。

- A: 均一かつ良好な相溶性を示し相分離異物が見られない。かつ、長時間運転においてもダイスリップへの熔融樹脂の付着がほとんどない。
- B: 均一かつ良好な相溶性を示し相分離異物はほとんど見られないが長時間運転においてダイスリップへの熔融樹脂の付着が少しある。

C: 相溶性は良好であるが一部相分離異物がみられる。長時間運転においてダイリップへの溶融樹脂の付着がある。

#### 〔比較例 2〕

実施例 1 において無水マレイン酸変性 SEBS を市販のポリプロピレンと EVOH の接着性樹脂・三井石油化学㈱製アドマー<sup>®</sup> QF500 に変更し、実施例 1 と同様にして押出成形を実施した。得られたシートの外観は比較例 1 に比較すると多少の改良効果はあるものの、不良であった。またダイリップへの溶融樹脂の付着もかなり見られた。

#### 〔実施例 10〕

昭和電工㈱製ポリプロピレン ショウアロマー<sup>®</sup> EG110(MFR 1.1g/10m) 70重量部、日本合成化学㈱製 EVOH ソアノール<sup>®</sup> DT 20 重量部、無水マレイン酸変性 SEBS 10重量部をドライブレンドした後、直径 30mm、L/D=26、圧縮比 3 のフルフライト型スクリーを有する単軸押出機にてペレタイズした。

得られたペレットを射出成形機にて、Izod

Impact 曲げ弾性率の試験片を作成し、物性評価を実施した。結果を表 2 に示す。

#### 〔比較例 3〕

実施例 10 において無水マレイン酸変性 SEBS を混合せずに樹脂の配合比をポリプロピレン 80 重量部、EVOH 20 重量部とした以外は実施例 10 と同様に試験片を作成し、物性評価を実施した。結果を表 2 に示す。

#### 〔比較例 4〕

実施例 10 において無水マレイン酸変性 SEBS を市販のポリプロピレンと EVOH の接着性樹脂アドマー<sup>®</sup> QF551(三井石油化学株式会社製)に変更し、実施例 10 と同様に試験片を作成し、物性評価を実施した。結果を表 2 に示す。

(以下余白)

表 1 注)

実施例	PP (部)	EVOH (部)	無水マレイン酸 変性 SEBS (部)	膜面の 状態
2	94	5	1	B
3	90	5	5	A
4	89	10	1	C
5	88	10	2	B
6	85	10	5	A
7	79	20	1	C
8	75	20	5	B
9	70	20	10	A

表 2

	Izod Impact (kg·cm/cm)	曲げ弾性率 (kgf/cm <sup>2</sup> )
実施例 10	21.4	$9.0 \times 10^3$
比較例 3	3.4	$1.2 \times 10^4$
比較例 4	4.4	$1.1 \times 10^4$

#### (7) 効果

本発明の樹脂組成物は多層材の一層として使用するとき、特に顕著な特長が発揮されることは前述したとおりであり、熱可塑性樹脂層を P、EVOH 層を E、接着性樹脂層を D、本発明の組成物の層を F とするとき、F/E/F、F/F/F (中間層の F は EVOH の含量が多い)、F/D/E、F/D/E/D/F、P/E/P/F、P/F/D/E/D/F/P、P/F/D/E/D/P などの層構成をとるとき、層間接着力が高く、相溶性がよい美麗な成形物を得ることができ、このような多層成形材においては、本発明のブレンド組成物を多層成形物のスクラップで代用することもできる。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 寺田 賢